

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

H01M 4/62

H01M 10/40

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98801321.5

[43]公开日 1999 年 12 月 22 日

[11]公开号 CN 1239594A

[22]申请日 98.8.11 [21]申请号 98801321.5

[30]优先权

[32]97.8.11 [33]JP [31]216468/97

[32]97.12.26 [33]JP [31]361060/97

[86]国际申请 PCT/JP98/03578 98.8.11

[87]国际公布 WO99/08335 日 99.2.18

[85]进入国家阶段日期 99.5.11

[71]申请人 索尼株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 十本尚 山平隆幸 山本佳克

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

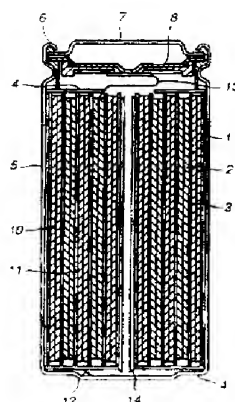
代理人 陈季壮

权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 非水电解质二次电池

[57]摘要

制造了一种非水电解质二次电池,该电池的负电极中含有一种粉末用的粘合剂,该粘合剂是氟聚合物和芳族乙烯基共轭二烯聚合物的混合物。氟聚合物和芳族乙烯基共轭二烯聚合物的重量混合比使得氟聚合物不少于芳族乙烯基共轭二烯聚合物的一倍,也不多于它的 99 倍。粉末用的粘合剂在负电极中的比例不少于 2% (重量),也不超过 15% (重量)。该粉末用的粘合剂含有纤维素衍生物作为增粘剂。



ISSN 1000-8427 4

权 利 要 求 书

1. 一种非水电解质二次电池，其中在负电极中含有一种粉末用的粘合剂，该粉末用的粘合剂中含有氟聚合物与芳族乙烯基共轭二烯聚合物的混合物。

2. 根据权利要求1的非水电解质二次电池，其中的氟聚合物是选自聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯和氟橡胶中的至少一种。

3. 根据权利要求1的非水电解质二次电池，其中的芳族乙烯基共轭二烯聚合物是苯乙烯-丁二烯胶乳。

4. 根据权利要求1的非水电解质二次电池，其中氟聚合物与芳族乙烯基共轭二烯聚合物的重量混合比是使氟聚合物不少于芳族乙烯基共轭二烯聚合物的1倍，也不多于它的99倍。

5. 根据权利要求1的非水电解质二次电池，其中粉末用的粘合剂在负电极总重量中的比例不少于2%，也不多于15%。

6. 根据权利要求1的非水电解质二次电池，其中粉末用的粘合剂含有纤维素衍生物作为增粘剂。

7. 根据权利要求6的一种非水电解质二次电池，其中该纤维素衍生物在负电极总重量中的比例不少于0.1%，也不多于5%。

8. 根据权利要求1的一种非水电解质二次电池，其中含有一种碳质材料作为负电极的活性物质。

9. 根据权利要求8的非水电解质二次电池，其中该碳质材料是一种非石墨化的碳材料。

10. 根据权利要求8的非水电解质二次电池，其中的碳质材料是石墨。

11. 根据权利要求1的非水电解质二次电池，其中含有 LiM_xO_2 (M是一种或多种过渡金属， $0.05 \leq x \leq 1.10$)作为正电极的活性物质。

说明书

非水电解质二次电池

本发明涉及一种具有大容量和低自放电率的非水电解质二次电池。

近年来，手提式设备例如摄像机的广泛使用，提出了用二次电池代替用后丢弃的一次电池的需要，因为二次电池可以反复使用。目前可得到的二次电池大部分是含碱性电解质的镍镉电池。但是，上述的电池的电压约为 1.2V，在提高能量密度方面遇到困难。另外，还存在着每月 20%或更大的过高自放电率的问题。

因此，已研究了一种非水电解质二次电池，它含有一种非水溶剂作为电解质和一种轻金属(例如锂)作为负电极。因为可以达到 3V 或更高的高电压，故上述电池具有高的能量密度和低的自放电率。但是，上述二次电池遇到的一个问题是用来作为负电极的金属锂或类似物质与正电极接触不良，因为金属锂等由于反复充电和放电会生长成树枝状。结果，在电池的内部发生短路，电池的寿命短得无法投入实用。

因此，研究了一种非水电解质二次电池，其中锂或类似物质与另一金属形成合金，以使用得到的合金作为电池的负电极。与上述情形一样，此合金是很细颗粒的形式，因此存在寿命缩短的问题。

为克服上述问题，在例如日本公开特许公报 62-90863 中公开了一种非水电解质二次电池。在上述电池中，使用一种碳质材料，例如焦炭，作为负电极的活性物质。因为这种二次电池不存在上述负电极的问题，所以可实现在循环操作下的优异的寿命特性。正如本发明的发明人在日本公开特许公报 63-135099 中所提出的，使用 Li_xMO_2 (其中 M 是一种或多种过渡金属，x 是 0.05 至 1.10 之间) 能得到寿命延长和能量密度高的非水电解质二次电池。

但是，含有碳材料作为负电极活性物质的上述非水电解质二次电池虽然具有高的能量密度，但如果在充电状态下发生外部短路，则温

度会迅速升高。因此，有时会对邻近的电学元件产生不利的影响。

这种含有碳质材料作为负电极活性物质的非水电解质二次电池，与含有金属锂或类似物质的那类电池相比，显示出更长的循环寿命和优异的安全性。但是，仍需要改进甚至在重负载下的循环特性。

本发明的目的之一是提供一种非水电解质二次电池，它即使在发生偶然的外部短路时也能防止温度过分升高。本发明的另一目的是提供一种即使在大负载下也具有优异的循环特性的非水电解质二次电池。

由于本发明的发明人进行的深入研究，现已发现，如果在一个包含着碳质材料、集电极和粘合剂的电极中使用一种氟聚合物和芳族乙烯基共轭二烯聚合物的混合物，则可以防止在发生外部短路时的温度升高。

也就是说，本发明的非水电解质二次电池在负电极中含有一种粉末用的粘合剂，负电极中的这种粉末用的粘合剂是氟聚合物和芳族乙烯基共轭二烯聚合物的混合物。

本发明的非水电解质二次电池中含有粘合剂，该粘合剂是氟聚合物与芳族乙烯基共轭二烯聚合物的混合物。因此，可以保持电池所需要的容量。另外，在外短路发生时的温度升高可以防止。

再者，这种用于粉末的粘合剂含有作为增粘剂起作用的纤维素衍生物，从而防止了在发生外短路时的温度升高，并改进了甚至在重负载下的循环特性。

图 1 是说明非水电解质二次电池的侧面截面图。

本发明的非水电解质二次电池包括一个负电极，一个正电极和一种非水电解质。

该负电极是由用于负电极的活性材料、粘合剂和集电极组成。

制备负电极活性物质的碳质材料没有特别限制。诸如石油沥青、聚合物树脂或生焦等含树脂组分的物质是合适的材料。另外，任何下列物质均可使用：完全碳化的石墨，热解碳，焦炭（煤焦、沥青焦或石油焦炭），炭黑（乙炔黑或类似物质），玻璃碳，煅烧过的有机聚合物（将

有机聚合物在惰性气流或真空中于不低于 500℃ 的合适温度下煅烧得到), 含碳纤维和上述树脂的沥青, 以及容易烧结的树脂, 例如呋喃树脂、二乙烯基苯、聚偏氟乙烯或聚偏二氯乙烯, 用它们制备成混合物, 随后将混合物煅烧。

本发明的特征在于, 负电极内的粘合剂是氟聚合物和芳族乙烯基共轭二烯聚合物的混合物。

当使用氟聚合物和芳族乙烯基共轭二烯聚合物的混合物作为粘合剂时, 可以保持电池所需的容量。另外, 可以防止在发生外短路时电池温度的升高。芳族乙烯基共轭二烯聚合物的优异的粘结性有助于防止温度升高。当芳族乙烯基共轭二烯聚合物与氟聚合物混合时, 保持了所需的容量。

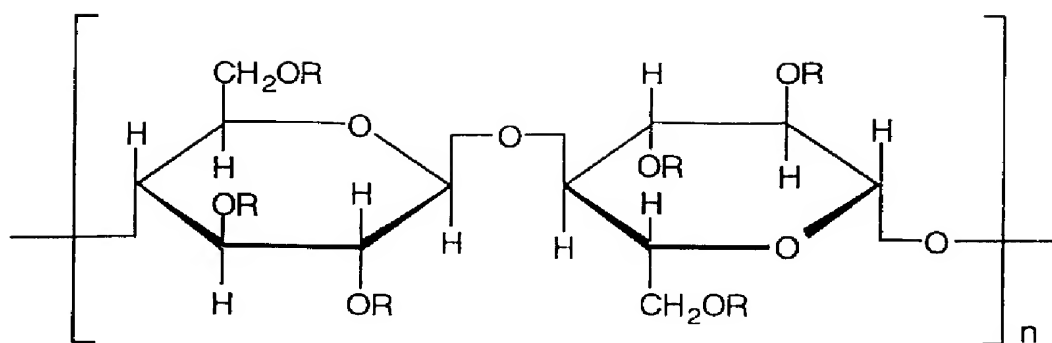
例如, 可以使用一种或多种以下氟聚合物: 聚四氟乙烯, 氟橡胶, 四氟乙烯丙烯橡胶, 硅氟橡胶, 乙烯四氟全氟烷基乙烯基醚树脂 (PFA), 乙烯/四氟乙烯共聚物树脂 (ETFE), 聚氯三氟乙烯 (PCTFE) 和四氟乙烯/六氟丙烯共聚物 (FEP)。芳族乙烯基共轭二烯聚合物可以是苯乙烯-丁二烯胶乳等。除了常用的物质以外, 也可以使用具有氢化端基的物质和末端用羧基改性的物质等以得到类似效果。

氟聚合物和芳族乙烯基共轭二烯聚合物的重量混合比被设定成氟聚合物不少于芳族乙烯基共轭二烯聚合物的一倍, 也不多于它的 99 倍。氟聚合物不能单独地防止发生外短路时的温度升高。另一方面, 只使用芳族乙烯基共轭二烯聚合物会造成电池的容量减小。

粉末用的粘合剂在负电极中的比例优选既不少于 2%(重量), 也不超过 15%(重量)。如果粘合剂的含量不符合上述范围, 则电池的容量会不合需要地减小。

这种粉末用的粘合剂中最好含有一种起增粘剂作用的纤维素衍生物。

该纤维素衍生物用以下化学式表示, 并可根据取代基 R 分成不同的类型。



其中 R 是选自 H、 CH_2COONa 、 CH_2COOLi 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_m\text{H}$ (m 是不小于 1 的整数) 和 CH_2COOH 的一个或多个基团, n 是 10 至 10,000。

在这一实施方案中, 纤维素衍生物可以是任何一种以下物质: 甲基纤维素, 乙基纤维素, 羧甲基纤维素 (上式中的 R 是 CH_2COONa 或 CH_2COOLi), 羧甲基乙基纤维素和羟乙基纤维素 (上式中的 R 是 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 以及羟丙基纤维素 (上式中的 R 是 $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_m\text{H}$)。

当粘合剂中含有作为增粘剂的纤维素衍生物时, 可以防止发生外短路时的电池温度升高。另外, 甚至在重负载下的循环特性也能够改善。可以认为, 这是由于纤维素衍生物的高的保留液体特性有助于上述作用。

纤维素衍生物在负电极总重量中的比例优选既不小于 0.1% (重量), 也不超过 5% (重量)。如果纤维素衍生物的含量低于 0.1% (重量), 则得不到令人满意的改进重负载下循环特性的效果。如果纤维素衍生物的含量超过 5% (重量), 则活性物质的数量会不合需要地相应减少。

另一方面, 正电极有一种活性物质, 包括锂的复合氧化物 Li_xMO_2 (其中 M 是一种或多种过渡金属, 优先 Co、Ni 和 Fe 中之一, x 的范围是 $0.005 \leq x \leq 1.10$)。这种活性物质的实例是用 LiCoO_2 、 LiNiO_2 或 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_2$ (其中 $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0 < y < 1$) 表示的锂复合氧化物。另外, 也可以使用 LiMn_2O_4 。

锂复合氧化物可以通过将例如锂、钴或镍的碳酸盐按照成分混合后在 600–1000℃ 的温度下煅烧得到。应该指出, 起始物不限于碳酸盐。可以由氢化物或氧化物合成。

非水电解质可以是任意物质，例如将电解质溶解在溶剂中得到的非水电解质，将以上非水电解质胶凝得到的物质(凝胶电解质)，或是将聚合物材料用以上非水电解质溶胀得到的物质(固体电解质)。

非水电解质可以通过将电解质溶于有机溶剂中得到的常规类型的非水电解质。因此，有机溶剂的实例包括酯，如碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯或 γ -丁内酯；醚，如乙醚、四氢呋喃、取代的四氢呋喃、二氧戊环、吡喃及其衍生物、二甲氧基乙烷或二乙氧基乙烷；3-取代的-2-噁唑烷酮，如3-甲基-2-噁唑烷酮；甲基环丁砜；乙腈和丙腈。可以使用上述物质之一或是它们的混合物。

电解质可以是高氯酸锂、硼氟化锂、磷氟化锂、氯铝酸锂、卤化锂、三氟甲烷磺酸盐等。

当使用凝胶电解质或固体电解质时，可以使用已知的胶凝化材料或聚合物材料。例如，可以使用下列任何一种物质：聚偏氟乙烯，偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚物，聚酰胺，芳族聚酰胺，聚烯烃，聚酯，聚碳酸酯，聚酰亚胺，聚(甲基)丙烯酸酯，聚丙烯腈等。

在以上聚合物中，在侧链中有CN基的聚丙烯腈聚合物(缩写成PAN型聚合物)具有高介电常数。因此，可以形成具有高离子电导率的固体聚合物电解质。丙烯腈能与其它单体共聚。因此，可以使用与全氟甲基丙烯酸酯、各种(甲基)丙烯酸酯、丙烯酰胺、丙烯酸或甲基丙烯酸的共聚物。特别是，优选使用(甲基)丙烯酸酯与在侧链上有氧乙烯或氧丙烯链的单体的共聚物。

为证实本发明的效果，制造并评价了各种样品。

样品 1

首先，制备正电极 2 如下。

制备用于正电极的化合物如下：将 0.5 摩尔碳酸锂和 1 摩尔碳酸钴彼此混合，然后将该混合物在空气中于 900℃ 下煅烧 5 小时，于是得到 LiCoO_2 。然后将 LiCoO_2 粉碎，使粉末的平均粒径为 $10\mu\text{m}$ 。使用 LiCoO_2 作为正电极的活性物质，将 91%(重量)的 LiCoO_2 、6%(重量)作为导电材料的石墨和 3%(重量)作为正电极粘合剂的聚偏氟乙烯混

合。这样就制得了正电极混合物，将此混合物分散在 N-甲基-2-吡咯烷酮中使其浆化。将得到的浆体涂敷在用来作为正电极集电极的厚度 $20\mu\text{m}$ 的铝上。随后将浆体干燥，用滚压机进行压模操作。这样就制得了细长的电极。

随后，制造负电极 1 如下。

作为负电极活性物质的起始物是石油沥青。引入 10-20% 的含氧官能基(所谓氧交联)。然后在 1000°C 下于惰性气体中煅烧以得到一种非石墨化的碳材料，其特性与各种碳材料相似。然后，将 90%(重量)的所得的碳材料与作为负电极粘合剂的 10%(重量)的聚偏氟乙烯彼此混合，制成用于负电极的混合物。然后将该混合物分散在 N-甲基-2-吡咯烷酮以使其浆化。将得到的糊状物涂敷在厚度 $10\mu\text{m}$ 的铜箔的两面，随后将糊状物干燥，用滚压机压模。这样制得细长的电极。

然后，如图 1 所示，将这样得到的负电极 1 和正电极 2 依次层压，使厚度为 $25\mu\text{m}$ 的细孔聚丙烯薄膜状的隔片 3 位于二者之间。然后将此层压件围绕中心轴杆 14 缠绕多次，形成电极元件。

将这样制得的电极元件装入电池壳 5 中。另外，在电极元件的上端和下端各放一个绝缘板 4。从正极集电极 11 拉出一根包覆着绝缘带的正电极导线 13，以便焊接在与电池盖 7 相连的安全阀装置 8 上。同样从负极集电极 10 拉出负电极导线 12，以便焊接到电池壳 5 上。

随后，将 LiPF_6 按 1 摩尔/升溶在碳酸亚丙酯和碳酸二乙酯的混合溶剂中，形成的电解质注入到电池壳 5 中。将电池壳 5 经过密封垫圈 6 卷边，使安全阀装置 8 和电池盖 7 固定。结果制成了直径 18 毫米、高 65 毫米的圆柱形非水电解质二次电池。

样品 2

使用与制造样品 1 所用的类似的方法，只是用苯乙烯丁二烯胶乳(以后称作“SBR 型胶乳”)代替聚偏氟乙烯作为负电极的粘合剂。这样制得了圆柱形的非水电解质二次电池。

样品 3

使用与制造样品 1 所用的类似的方法，但是采用混合比为 5.0：

5.0 的聚偏氟乙烯和 SBR 型胶乳的混合物作为负电极的粘合剂。这样制得了圆柱形的非水电解质二次电池。

样品 4

使用与制造样品 1 所用的类似的方法，但是用混合比为 7.0 : 3.0 的聚偏氟乙烯和 SBR 型胶乳的混合物作为负电极的粘合剂。这样制得了圆柱形非水电解质二次电池。

样品 5

使用与制造样品 1 所用的类似的方法，但是用混合比为 8.0 : 2.0 的聚偏氟乙烯和 SBR 型胶乳的混合物作为负电极的粘合剂。这样制得了圆柱形非水电解质二次电池。

样品 6

使用与制造样品 1 所用的类似的方法，但是用混合比为 9.0 : 1.0 的聚偏氟乙烯和 SBR 型胶乳的混合物作为负电极的粘合剂。这样制得了圆柱形非水电解质二次电池。

样品 7

使用与制造样品 1 所用的类似的方法，但是用混合比为 9.9 : 0.1 的聚偏氟乙烯和 SBR 型胶乳的混合物作为负电极的粘合剂。这样制得了圆柱形非水电解质二次电池。

样品 8

使用与制造样品 1 所用的类似的方法，但是用混合比为 5.0 : 5.0 的聚偏氟乙烯和 SBR 型胶乳的混合物作为负电极的粘合剂，且负电极粘合剂含量为 1%。这样制得了圆柱形非水溶剂电解质二次电池。

样品 9

使用与制造样品 1 所用的类似的方法，但是用混合比为 5.0 : 5.0 的聚偏氟乙烯和 SBR 型胶乳的混合物作为负电极的粘合剂，且负电极粘合剂含量为 2%。这样制得了圆柱形非水溶剂电解质二次电池。

样品 10

使用与制造样品 1 所用的类似的方法，但是用混合比为 5.0 : 5.0 的聚偏氟乙烯和 SBR 型胶乳的混合物作为负电极的粘合剂，且负电极

粘合剂含量为 5%。这样制得了圆柱形非水溶剂电解质二次电池。

样品 11

使用与制造样品 1 所用的类似的方法，但是用混合比为 5.0 : 5.0 的聚偏氟乙烯和 SBR 型胶乳的混合物作为负电极的粘合剂，且负电极粘合剂含量为 15%。这样制得了圆柱形非水电解质二次电池。

样品 12

使用与制造样品 1 所用的类似方法，但是用混合比为 5.0 : 5.0 的氟橡胶(偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物)和 SBR 型胶乳的混合物作为负电极的粘合剂。这样得到了圆柱形非水电解质二次电池。

样品 13

使用与制造样品 1 所用的类似的方法，但是加入 0.1%(重量)的羧甲基纤维素(表中用“CMC”表示)作为负电极的增粘剂。这样制得了圆柱形非水电解质二次电池。

样品 14

使用与制造样品 1 所用的类似的方法，但是加入 1.0%(重量)的羧甲基纤维素作为负电极的增粘剂。这样制得了圆柱形非水电解质二次电池。

样品 15

使用与制造样品 1 所用的类似的方法，但是加入 3.0%(重量)的羧甲基纤维素作为负电极的增粘剂。这样制得了圆柱形非水电解质二次电池。

样品 16

使用与制造样品 1 所用的类似的方法，但是加入 5.0%(重量)的羧甲基纤维素作为负电极的增粘剂。这样制得了圆柱形非水电解质二次电池。

样品 17

使用与制造样品 1 所用的类似的方法，但是加入 10%(重量)的羧甲基纤维素作为负电极的增粘剂。这样制得了圆柱形非水电解质二次电池。

样品 18

使用与制造样品 1 所用的类似的方法,但是加入 1.0%(重量)的羟乙基纤维素(表中用“HEC”表示)作为负电极的增粘剂。这样得到了圆柱形非水电解质二次电池。

特性试验

将这样制得的样品 1 至 12 的圆柱形非水电解质二次电池在以下条件下充电和放电。测量在充电状态下的初始容量和发生外短路时的温度上升。结果示于表 1 到 3 中。

将这样制得的样品 13 至 18 的圆柱形非水电解质二次电池在以下条件下充电和放电 100 次循环。测定初始容量和在 100 次循环时的容量保持率。此时的放电条件相当于 0.5 小时放电。也就是说,上述试验是在重负载下的放电循环试验。结果示于表 4 和 5 中。

条件:

充电: $4.2V_{\max}$, 1A 恒定电流(用恒定电流充电直至 4.2V, 在电压升至 4.2V 后用恒定电压充电)。

放电: $3.0V_{\text{终止}}$, 0.7A 恒定电流

外电阻: $20m\Omega$

[表 1]

	粘合剂 含量 (wt%)	粘合剂的混合比 (相对于总量 10)		初始容量 (mAh)	短路时的 最高温度 (℃)
		PVDF 比例	SBR 比例		
样品 3	10	5.0	5.0	1349	69
样品 4	10	7.0	3.0	1350	71
样品 5	10	8.0	2.0	1352	70
样品 6	10	9.0	1.0	1351	76
样品 7	10	9.9	0.1	1351	83
样品 1	10	10.0	0.0	1353	95
样品 2	10	0.0	10.0	1206	66

[表 2]

	粘合剂 含量 (wt%)	粘合剂的混合比 (相对于总量 10)		初始容量 (mAh)	短路时的 最高温度 (℃)
		PVDF 比例	SBR 比例		
样品 9	2	5.0	5.0	1244	58
样品 10	5	5.0	5.0	1327	68
样品 3	10	5.0	5.0	1349	69
样品 11	15	5.0	5.0	1311	67
样品 8	1	5.0	5.0	673	40

[表 3]

	粘合剂 含量 (wt%)	粘合剂的混合比 (相对于总量 10)		初始容量 (mAh)	短路时的最 高温度 (℃)
		氟橡胶比例	SBR 比例		
样品 12	10	5.0	5.0	1296	65

[表 4]

	CMC 含量 (wt%)	粘合剂 含量 (wt%)	粘合剂的混合比 (相对于总量 10)		初始容量 (mAh)	容量保持 率 (%)
			PVDF 比例	SBR 比例		
样品 3	0	10	5	5	1349	83
样品 13	0.1	10	5	5	1350	85
样品 14	1	10	5	5	1339	88
样品 15	3	10	5	5	1321	87
样品 16	5	10	5	5	1303	88
样品 14	10	10	5	5	1227	87

[表 5]

	HEC 含量 (wt%)	粘合剂 含量 (wt%)	粘合剂的混合比 (相对于总量 10)		初始容量 (mAh)	容量 保持率 (%)
			PVDF 比	SBR 比		
样品 18	1	10	5	5	1336	88

由表 1 可见, 当粘合剂在负电极中的含量为 10%(重量)时, 对于其中构成粘合剂的聚偏氟乙烯和 SBR 型胶乳的混合比为 5.5 至 99:1 的电池(样品 3 至 7), 具有 1349-1352mAh 的大的初始容量。另外, 在短路时观察到的最高温度(69-83℃)低。因此, 上述电池具有适合粘合剂的结构。只含聚偏氟乙烯作为粘合剂的电池(样品 1)有 1353mAh 的大初始容量。但短路时的最高温度为 95℃, 此温度过高。只含 SBR 型胶乳作为粘合剂的电池(样品 2)在短路时的最高温度低(66℃)。但其初始容量太小, 为 1206mAh。

由表 2 可见, 对于其中粘合剂构成负电极的 2-15%(重量)的电池(样品 3 和样品 9 至 11), 当聚偏氟乙烯和 SBR 型胶乳的混合比为 5.0:5.0 时具有 1244-1349mAh 的大的初始容量。另外, 由于此种粘合剂结构, 实现了短路时最高温度低(58-69℃)。另一方面, 含 1%(重量)粘合剂的电池(样品 8)在短路时的最高温度低(40℃), 但其 673mAh 的初始容量太低。

由表 3 可知, 含有由氟橡胶和 SBR 型胶乳(混合比: 5.0:5.0)组成的粘合剂的电池(样品 12)也具有 1296mAh 的大的初始容量。再者, 实现了短路时最高温度低(65℃)。因此, 上述结构对粘合剂是合适的。

由表 4 可见, 含有 0.1-5%(重量)的羧甲基纤维素作为增粘剂的电池(样品 13-16)具有 1303-1350mAh 的大初始容量。与不加羧甲基纤维素的电池(样品 3)比较, 实现了 85-88%的大的容量保持率。因此, 重负载下的循环特性得到改进。另一方面, 含有 10%(重量)羧甲基纤维素作为增粘剂的电池(样品 17)相应地减少了活性物质含量。因此, 其初始容量(1227mAh)太小。

由表 5 可见, 加有 1.0%(重量)羟乙基纤维素作为增粘剂的电池(样

品 18) 具有 1336mAh 的大的初始容量和 88% 的高容量保持率。因此，重负载下的循环特性得到了改进。

由上述结果可知，根据本发明的结构能防止在发生短路时的温度升高，同时又保持令人满意的大容量。其原因可认为是 SBR 型胶乳的优异的粘合性在防止温度升高中起了作用。另外，含有聚偏氟乙烯的混合物使得保持大容量成为可能。

因为向粘合剂中加入作为增粘剂的纤维素衍生物，例如羧甲基纤维素或羟乙基纤维素，所以可以改进重负载下的循环特性。其原因是纤维素衍生物的令人满意的液体保留特性对这种改进起了作用。

样品 19

在此实施例中，负电极中使用石墨。

即，样品 1 的负电极改变成人造石墨，从而制得样品 19。

负电极用的活性物质是通过在 2800℃ 下处理沥青焦炭得到的人造石墨。所得到的人造石墨为粒状，平均粒子大小为 30 微米， L_c 为 85， d_{002} 为 3.336Å。

将 90% (重量) 的得到的碳材料、5% (重量) 作为粘合剂的聚偏氟乙烯和 5% (重量) 的 SBR 型胶乳混合。然后加入 1% (重量) 的 CMC (羧甲基纤维素)，从而制得用于负电极的混合物。然后将该混合物分散在 N-甲基-2-吡咯烷酮中使其浆化。

将得到的浆体涂敷在作为负电极集电极使用的厚度为 10 微米的轧制铜箔的两面上。然后将浆体干燥，用滚压机进行压模操作，这样制得细长的电极。

使用这样制得的细长电极。另外，将 $LiPF_6$ 在由碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二乙酯和碳酸二甲酯按 2:1:2:5 的比例混合得到的溶剂中按照 1.5 摩尔/升的比例溶解，得到混合物。将此混合物作为电解质使用。其它操作与制造样品 1 所用的类似，这样制成了直径 18 毫米、高 65 毫米的电池。

样品 20

在此实施例中，增粘剂是羟丙基纤维素。

使用与制造样品 19 相似的方法制造电池，但是用羟丙基纤维素代替 CMC 作为增粘剂。

样品 21

在此实施例中，负电极集电极是电解铜箔。

使用与制造样品 19 相似的方法制造电池，但是用厚度与轧制铜箔相同的电解铜箔代替轧制铜箔作为负电极的集电极。

样品 22

在此实施例中，正电极是镍材料。

最初，镍型正电极制备如下。

将 1 摩尔氢氧化锂、0.8 摩尔氢氧化镍和 0.2 摩尔氢氧化钴混合，随后将该混合物在氧气气氛中于 800℃ 煅烧 5 小时，得到正电极用的化合物。这样得到了 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。

将得到的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 用碗形磨磨细，以便得到平均粒子大小为 10 微米的粉末。

然后将 91 份重量的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、6 份重量作为导电材料的石墨和 3 份重量作为粘合剂的聚偏氟乙烯混合。接着加入作为分散剂的 N-甲基吡咯烷酮以制成糊状物。将此糊状物干燥，所得到的浆体涂敷在作为正电极集电极的铝箔上，铝箔厚度为 20 微米。使浆体干燥，然后用滚压机进行压模，这样制得细长的电极。

按与样品 19 相似的方法制造负电极，从而制成与样品 19 相似的电池。

样品 23

在此实施例中，向 SBR 型胶乳中加入另一种树脂组分，得到一种材料。

样品 19 中的 SBR 的成分是苯乙烯：丁二烯：其它树脂组分=40：60：0，而本实施例的成分是苯乙烯：丁二烯：其它树脂组分=35：30：35。其它操作与制造样品 19 的相似，从而制得一种电池。

样品 24

使用与制造样品 19 相似的方法制造电池，但是将样品 19 的负电

极用的粘合剂中的 CMC 省掉。

特性试验

将按照样品 19-24 制得的圆柱形非水电解质二次电池在以下条件下充电和放电 100 次循环。然后测定初始容量和完成 100 次循环后的容量保持率。结果示于表 6 中。

条件:

充电: 4.2V_{max}, 1A 恒定电流(用恒定电流充电直到 4.2V, 在电压升至 4.2V 后用恒定电压充电)。

放电: 3.0V_{终止}, 3A 恒定电流。

[表 6]

	纤维素衍生物含量 (wt%)	粘合剂含量 (wt%)	粘合剂的混合比 (相对于总量 10)	
			PVDF 比例	SBR 比例
样品 19	CMC1%	10	5	5
样品 20	HPC1%	10	5	5
样品 21	CMC1%	10	5	5
样品 22	CMC1%	10	5	5
样品 23	CMC1%	10	5	5
样品 24	0%	10	5	5

	初始容量 (mAh)	循环保持率 100 次循环/初始态
样品 19	1400	90
样品 20	1400	91
样品 21	1400	93
样品 22	1400	92
样品 23	1500	90
样品 24	1350	75

由以上结果可见，根据本发明实施例的样品 19-23 具有优异的充电/放电效率和循环特性。与其中不加 CMC 的样品 24 相比，循环特性得到改进，其原因是纤维形分子(如 CMC)的加入造成了 SBR 和 CMC 混合并完成粘结，而不损害碳部分的表面的反应活性。

虽然在本发明的以上实施例中制造的是圆柱形的非水电解质二次电池，但是在将本发明用于其它形状(例如矩形、层压形或卡片形)的电池时，可得到类似的效果。

应该指出，聚四氟乙烯或类似物质可作为氟粘合剂使用。

说明书附图

